

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-157300**(43)Date of publication of application : **13.06.2000**

(51)Int.Cl. C13K 13/00
C07H 1/08

(21)Application number : **11-325374**(71)Applicant : **XYROFIN OY**(22)Date of filing : **16.11.1999**(72)Inventor : **HEIKKILAE HEIKKI
ALEN RAIMO
KAUKO SIRU
LINDROOS MIRJA
NURMI JUHA
SARMALA PAEIVI
TYLLI MATTI**

(30)Priority

Priority number : **98 982497** Priority date : **18.11.1998** Priority country : **FI**

(54) MANUFACTURE OF POLYOL FROM ARABINOXYLAN-INCLUDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for xylitol and erythritol from an arabinoxylan-including material.

SOLUTION: In this method, xylose and arabinose are separated from hydrolyzate obtained by hydrolyzing a arabinoxylan-including material, the xylose is reduced to xylitol and the xylitol is collected, and erythronic acid is obtained by carrying out an alkaline oxidation on the arabinose, the erythronic acid is reduced to erythritol and the erythritol is collected.

-Na	67	DSに基づくppm
-加水分解後の炭水化物(GLC[気液クロマトグラフィー]により分析)		
-キシロース	39.2	DSに基づく%
-グルコース	15.6	DSに基づく%
-アラビノース	29.8	DSに基づく%
-マンノース	0.4	DSに基づく%
-ガラクトース	3.5	DSに基づく%

トウモロコシ繊維2.0kg DSの量を、抗酸性オートクレープ容器中に量り入れた。1%硫酸10.0lを繊維材料と混合し、加水分解を60分間120℃で開始した。120℃の温度までの加温は55分かかった。加水分解容器をその横軸について回転し、それによって混合物を混合した。加水分解の終了で、オートクレープを脱気した。溶液相をオートクレープからろ過器を通して排

水し、そして冷却した。固形残渣をオートクレープから除去し、そしてイオン交換水で洗浄した。混合物をろ過し、そしてろ液を加水分解物と一緒にした。溶液(=加水分解物)を炭水化物について(GLCによって)分析した。加水分解物からの収率および加水分解物の組成は以下のとおりである。

表1

	収率 (%/トウモロコシ繊維DS)	組成 (%/加水分解物DS)
炭水化物		
-グルコース	5.2	5.7
-キシロース	34.3	37.7
-ガラクトース	4.8	5.3
-ラムノース	—	—
-アラビノース	29.5	32.4
-マンノース	0.2	0.2
硫酸塩		5.4

【0026】実施例2

た。原料は以下の組成であった。

加水分解の原料はデンプンの除去後の大麦繊維であつ

-乾燥物質(DS)	95.5	g/100g
-加水分解後の炭水化物(HPLC[高速液体クロマトグラフィー]により分析、Pb ²⁺ 形態イオン交換樹脂)		
-グルコース	21.2	DSに基づく%
-キシロース	21.2	DSに基づく%
-ガラクトース+ラムノース	1.6	DSに基づく%
-アラビノース+マンノース	11.2	DSに基づく%

大麦繊維10g DSの量を、抗酸性オートクレープ容器中に量り入れた。0.25重量% H_2SO_4 150mlを繊維と混合した(液体と固形分との比率15:1)。加水分解を1時間142℃で開始した。142℃の温度までの加温は25分かかった。加水分解後、容器を室温

に冷却した。容器の内容物をろ過した。ろ過器上の加水分解残渣を洗浄し、そして全ての洗浄水を元のろ液と一緒にした。ろ液を炭水化物について(HPLCによって)分析した。加水分解物からの炭水化物収率および加水分解物の組成を表2に表す。

表2

	収率 (%/大麦繊維DS)	組成 (%/加水分解物DS)
炭水化物		
-グルコース	2.1	1.6
-キシロース	18.7	31.0
-ガラクトース+ラムノース	1.3	2.1
-アラビノース	9.1	15.1
硫酸塩		5.8
酢酸		1.6
窒素		3.3

離器、バスケット直径24cm、スクリーン開口0.15mm)することによって分離した。結晶ケーキを蒸留

水80mlで洗浄した。遠心分離結果を表5に表す。

表5

遠心分離機に導入したマス(g)	743
マスのDS(重量%)	81.8
マスの純度(DSに基づく%)	78.3
結晶ケーキ(g)	295
ケーキのDS(重量%)	98.9
ケーキの純度(DSに基づく%)	99.2
排出液の純度(DSに基づく%)	59.1
遠心分離における収率・DS/DS(重量%)	48

【0030】実施例5

クロマトグラフィー分離からのアラビノース画分を回転蒸発器(ビュッキ・ロータペーパーR-151)で乾燥物質含有量71.2%まで蒸発させた。マス(1.6kg)を2リットルの垂直なガラス反応容器(65℃)中に移した。容器にプログラム可能な水浴と結合した熱ジャケットを備えつけ、そして混合を錨形状の混合機で行った。マスを粉砕したアラビノース100gで種付け

し、そして40時間の内に30℃への線形冷却プログラムを開始した。プログラムの終了で、マスを30℃で6時間混合し、その後結晶を遠心分離(ヘチック・ロータ・シレンタII遠心分離器、バスケット直径24cm)によって分離した。回転速度は4,000rpmで5分間であった。結晶を蒸留水80mlで遠心分離の間に洗浄した。遠心分離結果を以下の表に表す。

表6

遠心分離機に導入したマス(g)	662
マスのDS(重量%)	71.3
マスの純度(DSに基づく%)	82.6
結晶ケーキ(g)	205
ケーキのDS(重量%)	99.0
ケーキの純度(DSに基づく%)	98.6
排出液の純度(DSに基づく%)	70.3
遠心分離における収率・DS/DS(重量%)	43

【0031】実施例6

L-アラビノースの結晶化から得たL-アラビノースに 30
酸化を酸素を用いて受けさせた。

試験条件:

L-アラビノース 9.73g
NaOH 6.66g
メタノール・水・溶液(重量比率1:1)
総試料体積 200ml
反応時間 10時間
5秒の間隔で1秒間の60Hzの速度での混合
酸素圧力 a b t . 4 . 7 b a r

開始溶液を、最初に水酸化ナトリウム(6.66g)を 40
少量のメタノール・水・溶液(重量比率1:1)に溶解し、そして冷却した開始溶液をL-アラビノース・メタノール・水・溶液に添加することによって製造した。得た溶液(透明、僅かに淡黄色)を回転(60Hz)混合機を備えた実験室規模の反応器(400ml)中に導入した。密閉した反応器中の試験溶液を1分間酸素気流でフラッシュし、その後反応器を酸素で与圧(a b t .

4.7bar)した。ガス容器と反応器との間の酸素ラインを全ての反応の間開けたままにした。反応器を試料が連続して5秒の間隔で1秒の順序で混合するように調節した。反応時間は10時間だった。反応の開始温度を22℃に調節し、即ち反応を室温で開始した。反応の終了で、温度は48℃だった。得た反応生成物は淡いミルク状混合物であり、そこから少量を分析のために混合直後に採取した。その後該少量を遠心分離(1,500rpm)し、それにより白色の細かな沈殿および透明溶液を分離した。分離した沈殿物をイオン交換水で溶解し、それをガスクロマトグラフィー分析のために以前に遠心分離で分離した透明な液相と一緒にした。上記で製造した反応生成物溶液から、不活性アラビノースおよびエリトロン酸をガスクロマトグラフィー(GC/FID)によってシリル化誘導体として、内部標準としてキシリトールを使用して分析した。揮発性酸(ギ酸および酢酸)は安息香酸エステルとして分析した。結果を以下の表7に表す。

表7

アルカリ性メタノール・水・溶液中のL-アラビノースから酸素の存在下で
得た生成物の組成

化合物 比率(有機DS*に基づく%)

アラビノース**	2.1
ギ酸	27.7
酢酸	<0.1
エリトロン酸	59.9
その他	10.3
合計	100.0

* 有機乾燥物質65.1g/l

** アラビノースノ転換率は97.2%であった。

【0032】実施例7

キシロースを溶解し、そして強酸性カチオン交換樹脂(ダウ88^R)および弱塩基性アニオン交換樹脂(ダウ66^R)を使用して精製(脱色および脱塩)した。精製の間の温度は40℃であり、また流速は4床体積/時間であった。水素化をパッチ型オートクレーブ(メディメックス)を使用して行った。水素化条件は以下のようであった: 温度110℃、キシロース乾燥物質50g/100g、水素圧力40bar および触媒投入10%触媒

スラリーキシロースDS。使用した触媒はラネー型ニッケル触媒(ケムキャットJ10GS^R)であった。供給キシロースの純度はDSに基づいて99.5であり、またキシリトール生成物の純度はDSに基づいて99.0%であった。

【0033】実施例8

加水分解処理のために供給した液体材料をL-アラビノースから塩基性酸化処理を使用して製造した。溶液精製について供給した材料の組成は以下のものであった: エリトロン酸59.9%/DS、ギ酸27.7%/DS およびアラビノース2.1%/DS。液体を強酸性カチオン交換樹脂(プロライトC155^R)、ポリマー性吸着剤(ダウエックス・オプチポア^R)および弱塩基性アニオン交換樹脂(プロライトA100^R)を使用して精製(脱色、脱塩および脱カチオン化)した。10リットルサイクルの間、各々の樹脂5リットルを40℃の温度で順番に使用し、流速は1時間当り1床体積であった。その後、ギ酸を除去するための蒸発を加水分解の前に行っ

た。加水分解のための供給シロップ濃度は19.5g/100mlであった。加水分解を以下の条件で行った: 温度は100℃であり、水素圧力は100barであり、触媒投入はDS(触媒の乾燥物質および支持/供給材料の乾燥物質)に基づいて13%であった。加水分解をメディメックス(5リットル)パッチ型オートクレーブを使用して行った。触媒は炭素支持体上のRu(エンゲルハルトCP56xL/R/WW)であった。加水分解後のシロップのエリトリール含有量は乾燥物質に基づいて約80ないし82%であった。

【0034】実施例9

乾燥物質に基づいてエリトリール80.3%を含む加水分解したシロップを回転蒸発器(ビュッキ・ロータベーパーR-151)中で蒸発させた。蒸発の間、自発的な結晶が生成し、それによって蒸発処理を中断した。マスの温度は57℃であった。マス試料について分析したKF乾燥物質含有量は70.9%だった。温度を57℃に定めた垂直な2リットルのガラス反応容器にマスを導入した。容器にプログラム可能な水浴に接続した熱ジャケットを備えつけ、そして混合を錨形状の混合機刃で行った。マスを40時間の内に37℃へ線形冷却プログラムによって冷却した。冷却プログラムの終了で、マスを37℃で8時間混合し、その後結晶を遠心分離(ヘッチ・ロト・シレンタII遠心分離機、バスケット直径24cm)によって分離した。マスを5分間4,000rpmで遠心分離した。遠心分離の間、結晶を蒸留水80mlで洗浄した。遠心分離の結果を表8に表す。

表8

遠心分離基に導入したマス(g)	620
マスのDS(重量%)	70.9
マスの純度(DSに基づく%)	80.3
結晶ケーキ(g)	200
ケーキのDS(重量%)	97.0
ケーキの純度(DSに基づく%)	96.8
排出液の純度(DSに基づく%)	65.4
遠心分離における収率・DS/DS(重量%)	44

フロント ページの続き

(72)発明者 ライモ アレン
フィンランド 国 エフアイエヌ-00520
ヘルシンキ ラタメスタリンカツ 13 エ
イ 17
(72)発明者 シル カウコ
フィンランド 国 エフアイエヌ-40320
ユバスキラ ラトバチエ 17
(72)発明者 ミルヤ リンドロオス
フィンランド 国 エフアイエヌ-02400
キルッコヌツミ ポーヨイスピハ 8

(72)発明者 ユハ ヌルミ
フィンランド 国 エフアイエヌ-02400
キルッコヌツミ ナークリンピハ 2
(72)発明者 パイビ サルマラ
フィンランド 国 エフアイエヌ-02460
カントビク ハルユ 1 エイ 3
(72)発明者 マッチ ティッリ
フィンランド 国 エフアイエヌ-02460
カントビク リスチカッリオンチエ 19